

令和 6 年 10 月 18 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18649

研究課題名（和文）第7のカルシウム炭酸塩を自然界のアルカリ湖に見出す

研究課題名（英文）Finding the Seventh Calcium Carbonate in Alkaline Lakes

研究代表者

福士 圭介（Fukushi, Keisuke）

金沢大学・環日本海域環境研究センター・教授

研究者番号：90444207

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：従来6種のカルシウム炭酸塩が自然界に存在することが認められていたが、2019年に新種であるCalcium Carbonate Hemihydrate (CCHH)が室内実験から発見された。本研究ではCCHHを自然界から探し出すことを目的に、CCHHの溶解度測定、世界の湖水データとの比較による生成場の制約、自然界における探索を行った。および から、CCHHが生成しうる場所は大陸内部のアルカリ塩湖であるという可能性を得た。次にモンゴル・アルカリ塩湖の調査を行い、CCHHの痕跡を見出すことができた。一方信頼性の高い同定には、複数手法による裏付けが必要と考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カルシウム炭酸塩は地球上の普遍的に存在し、炭素循環において重要な役割を果たす。カルシウム炭酸塩はこれまで、古環境復元・バイオミネラリゼーション・二酸化炭素の地層貯留など、幅広い分野で研究されてきている。本研究ではカルシウム炭酸塩の新種であるCalcium Carbonate Hemihydrate (CCHH)の溶解度を世界で初めて測定し、その結果に基づき、アルカリ塩湖にCCHHが存在する可能性を得た。アルカリ塩湖は大気二酸化炭素の吸収源として機能する可能性を持つことが近年指摘されている。CCHHはアルカリ塩湖における二酸化炭素の固定反応に重要な寄与を果たすことが推測される。

研究成果の概要（英文）：Six calcium carbonates were previously recognized to occur in nature. A new species, Calcium Carbonate Hemihydrate (CCHH), was discovered in 2019 from laboratory synthesis experiments. In order to find CCHH in nature, this study (1) measured the solubility of CCHH, (2) constrained the possible formation site of CCHH by comparing the solubility with lake water data from around the world, and (3) searched for CCHH in nature. From (1) and (2), we found that the possible formation site of CCHH is alkaline lakes in the interior of continents. Next, we conducted a survey of alkaline lakes in southern Mongolia and were found the possible presence of CCHH in samples that were quickly conducted a solid-liquid separation on site. However, we considered that other mineralogical evidences were needed to support the reliable identification of CCHH.

研究分野：地球化学

キーワード：カルシウム炭酸塩1/2水和物 溶解度 アルカリ塩湖

1. 研究開始当初の背景

カルシウム炭酸塩は地球上の普遍的に存在し、炭素循環において重要な役割を果たす。カルシウム炭酸塩はこれまで、古環境復元・バイオミネラリゼーション・二酸化炭素の地層貯留など、幅広い分野で研究されてきている。カルシウム炭酸塩は自然界において 6 つの鉱物種が存在することが知られている。無水カルシウム炭酸塩はカルサイト、アラゴナイト、ファータライトの 3 種であり、含水カルシウム炭酸塩は 1 水和物であるモノハイドロカルサイト (Monohydrocalcite: MHC, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、6 水和物であるイカイト、および非晶質物質であるアモルファス炭酸カルシウム (Amorphous Calcium Carbonate: ACC, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) が存在する。水和カルシウム炭酸塩はいずれも準安定相であり比較的速やかに無水カルシウム炭酸塩に変質する短命な種であるが、これらの生成過程が溶液の化学組成を支配する枠割を担うことが近年指摘されている (Fukushi and Matsumiya, 2018; Zeyen et al., 2021; Tosca and Tutolo, 2023)。

これら 6 種の炭酸カルシウムに加えて、2019 年にカルシウム炭酸塩の新種である Calcium Carbonate Hemihydrate (CCHH, $\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) が室内合成実験から発見された。CCHH は比較的高い pH 条件において、カルシウム、マグネシウム、溶存無機炭素 (dissolved inorganic carbon: DIC) を含む溶液から沈殿する。CCHH の理想化学組成はマグネシウムを含まないが、水溶液に存在する Mg^{2+} のもつ脱水阻害効果が CCHH の生成には必要であると考えられている (Zou et al., 2019; Aufort and Demichelis, 2020)。CCHH 生成のための水質条件は地球上の水圏環境において稀なものではない。すなわち CCHH は地球上に存在し炭素循環に重要な役割を果たしているが、それが見過ごされている可能性がある。本研究は CCHH を自然界で発見し、その地球惑星科学的意義を解明することを目的とした。

2. 研究の目的

CCHH を自然界に見出すために、本研究期間中には 3 つの検討を行った。第一に CCHH の生成条件を精緻化した。実験室で CCHH の合成に初めて成功した Zou et al (2019) は、比較的高い pH 条件において、カルシウム、マグネシウム、溶存無機炭素 (dissolved inorganic carbon: DIC) を含む溶液から CCHH が生成することを示している。一方、この生成条件はアラゴナイトおよび MHC と同様であり、これらの成分の存否から CCHH の生成環境を制約することは難しい。炭酸塩鉱物は生成・溶解速度が速い物質であり、炭酸塩鉱物と接触する水の水質は炭酸塩鉱物と平衡状態にあることが多い。すなわち、CCHH の溶解度から CCHH が存在する自然界の水環境を制約できる可能性が高い。これまで、地球上の様々な水の化学組成が測定され膨大な報告例があり、近年、これらの水質データはデータベース化されている。そこで第二に、報告される水質データベースを解析することで、CCHH が生成しうる場の制約を行った。第三に、水質データに基づき CCHH の生成が予想されるモンゴル南部アルカリ塩湖において湖水懸濁物を採取し、懸濁物の鉱物分析から CCHH の同定を試みた。

3. 研究の方法

3.1 CCHH の溶解度測定

CaCl_2 - MgCl_2 - Na_2CO_3 混合溶液における溶液化学組成と鉱物組成の時間変動の詳細な観察から CCHH の溶解度を求めた。 CaCl_2 と MgCl_2 の混合溶液に Na_2CO_3 溶液を混合し、白色沈殿が生じた時点を実験開始時とした。混合溶液の Ca、Mg および DIC 濃度はそれぞれ 0.05、0.06 および 0.05 mol/kg である。懸濁液は 25 のインキュベーター内において、ミックスローターを用いることで攪拌した。反応開始から約 30 分ごとに懸濁液の pH を測定し、懸濁液を約 50 mL 採取した。懸濁液は 0.2 μm 径フィルターを用いて減圧濾過により固液分離を行った。ろ液約 10 mL には濃硝酸を添加し、金属イオン測定用試料とし、30 mL は H_2SO_4 溶液によるアルカリティ滴定を行った。フィルター上に残る固相に関しては、変質を避けるために液体窒素を用いて瞬間凍結し冷凍庫に保存した。実験の再現性を確認するために、同様の実験を 2 回行った。

溶液の Ca および Mg 濃度は ICP-OES により測定した。固相は凍結乾燥の後、粉末 X 線回折により鉱物相の同定を行った。得られた水溶液組成を用いて地球化学コード The Geochemist's Workbench により各種の活量を算出した。得られた固液データの解析から CCHH の溶解度を測定した。

3.2 水質データベースの解析

地球上には様々な水環境が存在するが、本研究では特に炭酸塩鉱物の生成が頻繁に認められる湖水環境を対象とした。Fukushi and Matsumiya, (2018) では 24 の湖水水質データを、Chase et al (2021) では 510 の湖水水質データを、Caumartin et al (2023) では 140 の湖水水質データを提供している。本研究ではこれらのデータセットを対象に解析を行った。

3.3 モンゴル塩湖から採取した湖水懸濁物の鉱物学的分析

2022 年 12 月にモンゴル南西部バヤンホンゴル県 Valley of Gobi Lakes に位置する Olgoy 湖と Oroq 湖において試料採取を行った (図 1)。冬季に調査を行った理由は、低温条件では変質の遅延が見込まれること、表面の結氷により湖水の飽和度の増加が期待できるためである。現地

において、湖沼を覆う氷をドリルによって掘削し、空いた穴から流出する湖水の pH、ORP、EC を測定した。次に湖水をろ過し、金属測定用、陰イオン測定用、アルカリニティ測定の水試料を得た。金属測定用の水試料には濃硝酸を添加し、酸固定した。アルカリニティ測定用の水試料は H₂SO₄ を用いてアルカリニティ滴定を行った。約 1L 分の湖水を宿に持ち帰り、モンゴル国立大学から持参した遠心分離機を用いて 4000 回転 20 分の遠心分離により固相を抽出した。抽出した固相は現地において自然乾燥させた。試料を金沢大学に輸送し、溶液試料は ICP-OES により主要金属成分 (Na, K, Mg, Ca) 濃度、およびイオンクロマトグラフィによる主要陰イオン (Cl および SO₄) 濃度の測定を行った。固相に関しては粉末 X 線回折により含まれる鉱物種の同定を行った。粉末 X 線回折測定では、一つの試料につき 50 回積算を行い、S/N 比を可能な限り上げた。

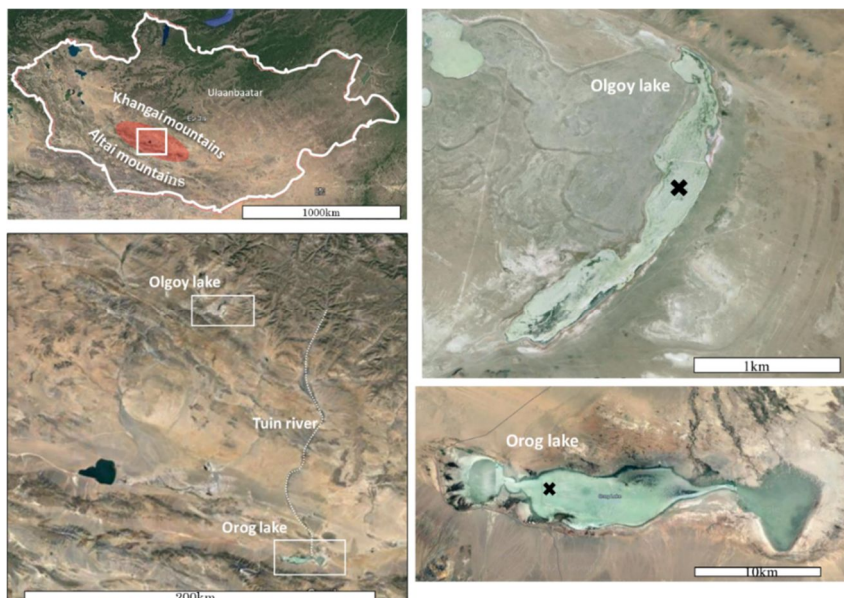


図 1 試料採取地点

4. 研究成果

4.1 CCHH の溶解度測定

試料の粉末 X 線回折より、実験開始直後は結晶性物質の存在を示すピークは認められず、非晶質物質の存在を示唆するブロードなバンドが認められた。その後 100 分程度で CCHH の存在を示すピークが認められた(図 1)。得られた XRD パターンにはモノヒドロカルサイト(MHC)の存在を示唆するピークは認められなかったが、カルサイトの最強ピークに相当する位置にシヨルダが現れた。350 分程度まで XRD パターンには変化が認められず、それ以降アラゴナイトの存在を示すピークが現れた。アラゴナイトピークの上昇とともに CCHH のピークは減少し、450 分程度以降は CCHH のピークが消失した。主要炭酸塩鉱物種が CCHH からアラゴナイトへ置き換わる間、カルサイトの最強ピークはほとんど変化しないまま残存し続けた。カルサイトは非晶質炭酸カルシウムから CCHH とともに生成するものの、反応には寄与せずに残存していることを示唆している。

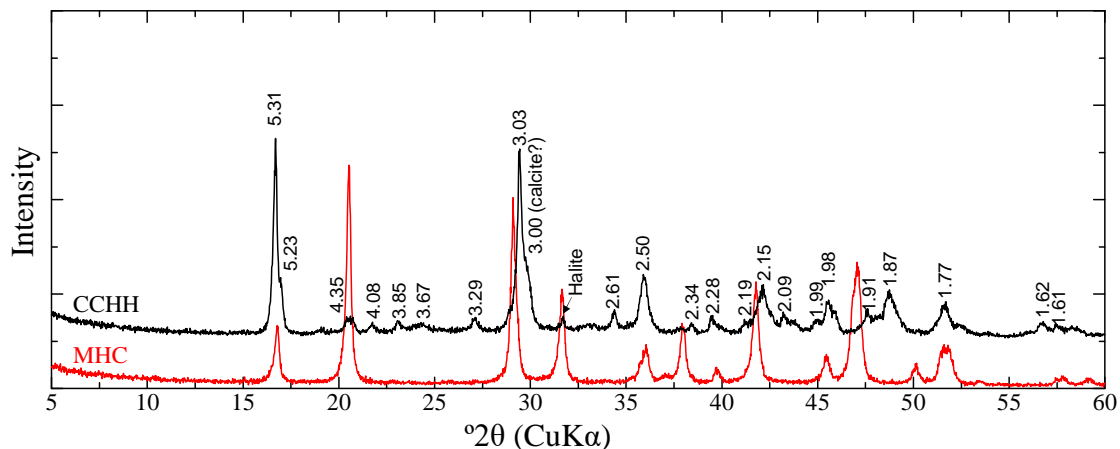


図 2 反応 210 分後の XRD パターン (上) と標準的な MHC の XRD パターン (下)

図 3 に時間変化に伴う溶液の炭酸カルシウムに関するイオン活量積 ($\log \text{IAP} = \log a\text{Ca}^{2+} + \log a\text{CO}_3^{2-}$) を示す。2 度行ったどちらの実験でも、反応初期に高い IAP を示し、CCHH の生成

に伴い減少し、アラゴナイトの生成まで一定値を維持した。アラゴナイト生成以降は再び IAP は減少した。

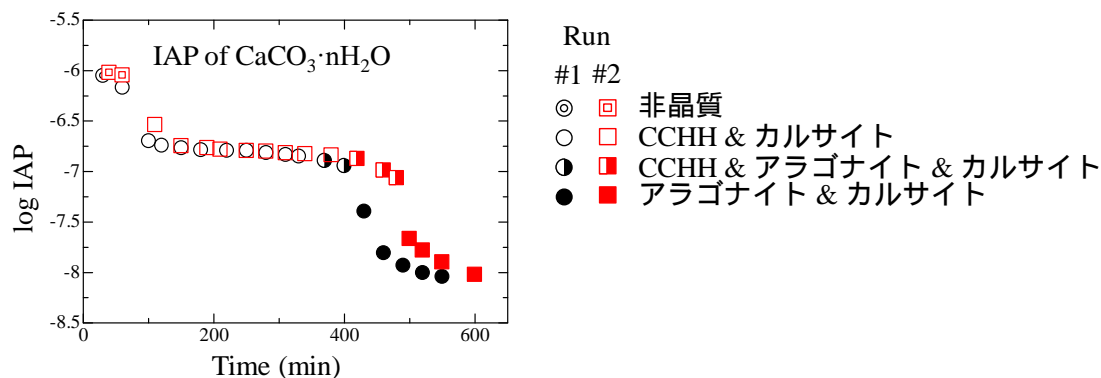


図3 反応実験における log IAP の時間変化

いずれの実験において CCHH が主要炭酸塩鉱物種である時間において、一定の IAP を示した。一定の IAP は CCHH と溶液が平衡状態にあると推定し、その間の IAP を CCHH の溶解度とした。

4.2 水質データベースの解析

水質データベースより、大陸内部に認められるアルカリ塩湖の水質が実験的に認められた CCHH の溶解度に近いことが認められた。図4にデータベースより抽出した pH>9、イオン強度>0.1 に相当するアルカリ塩湖のカルシウム活量および炭酸イオン活量の関係を示す。Fukushi and Matsumiya (2018)や Caumartin et al (2023)では、アルカリ塩湖のカルシウムと炭酸イオン活量の関係は MHC の溶解度に近いこと(図中の黒線は MHC の溶解度を示す)から、これら塩湖の水質は一般に MHC の生成により制御されていると推測している。実際に Fukushi et al., (2020)ではモンゴルの3つのアルカリ塩湖から懸濁物中に MHC が存在することを確認し、鉱物学的なエビデンスからこの仮説を裏付けている。

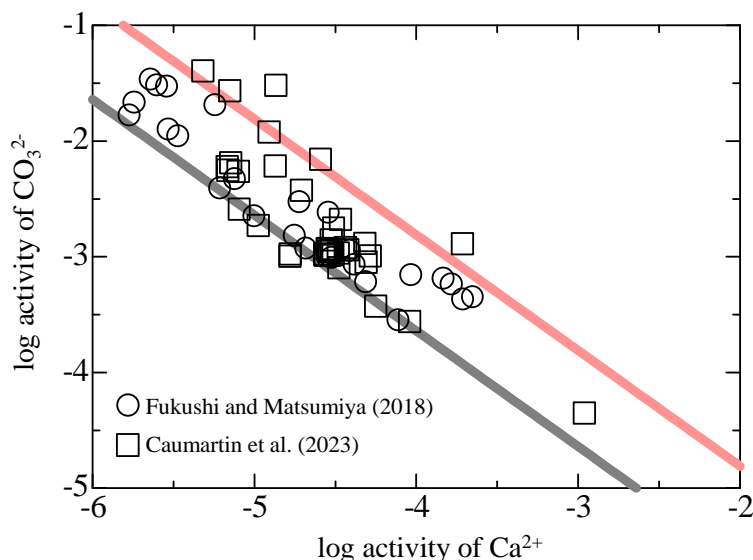


図4 水質データベースよりコンパイルしたアルカリ塩湖のカルシウムと炭酸イオン活量の関係。黒線：MHC の溶解度(Hull and Turnbull, 1973)、赤線：CCHH の溶解度(本研究)

一方、図4にプロットされるアルカリ塩湖の水質のカルシウムと炭酸イオン活量の関係には約1オーダー分のばらつきが認められ、MHC の溶解度はその下限に相当している。本研究により得られた CCHH の溶解度はプロットのばらつきの上限に位置しており、アルカリ塩湖では MHC だけではなく、CCHH の生成も水質の制御に寄与している可能性を示唆している。すなわち、アルカリ塩湖は CCHH の生成場である可能性を示唆する。

4.3 モンゴル塩湖から採取した湖水懸濁物の鉱物学的分析

2022年12月に採取した試料の XRD パターンから炭酸塩鉱物として MHC とカルサイトが主要鉱物種として認められた。図5に 2θ 15.5° ~ 18° の範囲における XRD パターンを示す。オルゴイ湖およびオログ湖に共通して、MHC のピークである 16.78° と共に CCHH の最強ピーク

クである 16.66° にも微弱なピークが認められた。このピークは Fukushi et al (2020)で示す 2016 年夏季に採取された試料の XRD パターンには認められていない。Fukushi et al(2020)では採取した湖水を日本に輸送した後に固液分離を行ったため、輸送中に存在していた CCHH が変質した可能性がある。本結果は CCHH がアルカリ塩湖に生成する可能性を示すものであるが、最強ピークがわずかに認められたのみであり、鉱物学的証拠としては強いものとは言えない。信頼性の高い同定には、透過型電子顕微鏡による電子線回折や、顕微ラマン分光などによる裏付けが今後必要となると考えている。

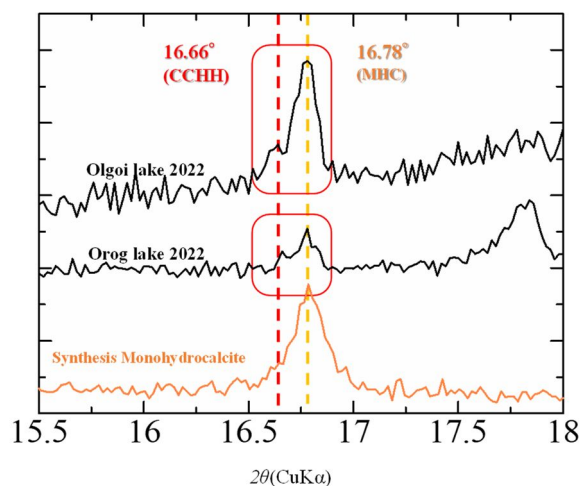


図 5 2022 年 12 月に採取し、現地において固液分離を行ったオルゴイ湖およびオルグ湖の懸濁物の XRD パターン。比較のために室内合成で作成した MHC のパターンも示す。

引用文献

- Aufort, J., Demichelis, R. (2020) Magnesium Impurities Decide the Structure of Calcium Carbonate Hemihydrate. *Crystal Growth and Design* 20, 8028–8038.
- Caumartin, J., Benzerara, K., Havas, R., Thomazo, C., López-García, P., Duprat, E. (2023) The chemical conditions necessary for the formation of microbialites. *Geochemical Perspectives Letters* 25, 30–35.
- Fukushi, K., Matsumiya, H. (2018) Control of Water Chemistry in Alkaline Lakes: Solubility of Monohydrocalcite and Amorphous Magnesium Carbonate in $\text{CaCl}_2\text{--MgCl}_2\text{--Na}_2\text{CO}_3$ Solutions. *ACS Earth and Space Chemistry* 2, 735–744.
- Fukushi, K., Imai, E., Sekine, Y., Kitajima, T., Gankhurel, B., Davaasuren, D., Hasebe, N. (2020) In situ formation of monohydrocalcite in alkaline saline lakes of the valley of gobi lakes: Prediction for mg, ca, and total dissolved carbonate concentrations in enceladus' ocean and alkaline-carbonate ocean worlds. *Minerals* 10, 669.
- Hull, H., Turnbull, A.G. (1973) A thermochemical study of monohydrocalcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, 685–694.
- Tosca, N.J., Tutolo, B.M. (2023) How to Make an Alkaline Lake: Fifty Years of Chemical Divides. *Elements* 19, 15–21.
- Zeyen, N., Benzerara, K., Beyssac, O., Daval, D., Muller, E. et al. (2021) Integrative analysis of the mineralogical and chemical composition of modern microbialites from ten Mexican lakes: What do we learn about their formation? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 305, 148–184.
- Zou, Z., Habraken, W.J.E.M., Matveeva, G., Jensen, A.C.S., Bertinetti, L. et al. (2019) A hydrated crystalline calcium carbonate phase: Calcium carbonate hemihydrate. *Science* 363, 396–400.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Gankhurel Baasansuren, Fukushi Keisuke, Davaasuren Davaadorj, Imai Eigo, Kitajima Takuma, Udaanjargal Uyangaa, Gerelmaa Tuvshin, Sekine Yasuhito, Takahashi Yoshio, Hasebe Noriko	4. 巻 436
2. 論文標題 Arsenic and uranium contamination of Orog Lake in the Valley of Gobi Lakes, Mongolia: Field evidence of conservative accumulation of U in an alkaline, closed-basin lake during evaporation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Hazardous Materials	6. 最初と最後の頁 129017 ~ 129017
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jhazmat.2022.129017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Yoda Masahiro, Sekine Yasuhito, Fukushi Keisuke, Kitajima Takuma, Gankhurel Baasansuren, Davaasuren Davaadorj, Gerelmaa Tuvshin, Ganbat Shuukhaaz, Shoji Daigo, Zolotov Mikhail Y., Takahashi Yoshio	4. 巻 126
2. 論文標題 Field Investigations of Chemical Partitioning and Aqueous Chemistry of Freezing Closed Basin Lakes in Mongolia as Analogs of Subsurface Brines on Icy Bodies	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Geophysical Research: Planets	6. 最初と最後の頁 e2021JE006972
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1029/2021JE006972	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Suyama M., Kitajima T., Fukushi K.	4. 巻 31
2. 論文標題 Solubility of calcium carbonate hemihydrate (CCH): Where does CCH occur?	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Geochemical Perspectives Letters	6. 最初と最後の頁 27 ~ 31
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7185/geochemlet.2428	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Fukushi, K. and Suyama, M.
2. 発表標題 Formation condition of $\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Implication for water chemistry of alkaline lakes.
3. 学会等名 IMA2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 酢山真衣・福土圭介・北島卓磨
2. 発表標題 炭酸カルシウム1/2水和物の溶解度測定：アルカリ塩湖水質予測への示唆
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2022年大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 酢山真衣・福土圭介・北島卓磨
2. 発表標題 炭酸カルシウム1/2水和物の溶解度測定：アルカリ塩湖水質予測への示唆
3. 学会等名 日本鉱物科学会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 酢山真衣・福土圭介
2. 発表標題 炭酸カルシウム0.5水和物の生成条件
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2021年大会，オンライン
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 依田優大・関根康人・福士圭介・北島卓磨・Gankhurel, B.・Davaasuren, D.・Gerelmaa, T.・Ganbat, S.・庄司大悟・高橋嘉夫
2. 発表標題 Field investigations on salt partitioning in frozen closed-basin lakes in Mongolia as terrestrial analogues of subsurface brine reservoirs on Solar System icy bodies
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2021年大会, オンライン
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 酢山真衣・福士圭介・北島卓磨
2. 発表標題 炭酸カルシウム1/2水和物の生成条件
3. 学会等名 日本鉱物科学会2021年年会, オンライン
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	高橋 嘉夫 (Takahashi Yoshio) (10304396)	東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授 (12601)	
研究分担者	濱田 麻希 (Hamada Maki) (90635997)	金沢大学・地球社会基盤学系・助教 (13301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------